FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

RECHERCHES

SUR

le Dosage de la Cellulose

RÉSUMÉ DU MÉMOIRE

présenté à la Faculté des Sciences d'Alger pour l'obtention du Diplôme d'Etudes Supérieures de sciences physiques

par

M. GUIZ

Professeur à l'Ecole Primaire Supérieure de Maison-Carrée

FAIT AU LABORATOIRE DE M. POUGET

Jury d'Examen { **MM. Muller, Président.**
Pouget.
Foix.

1922

SOCIÉTÉ ANONYME DES ANCIENS ETABLISSEMENTS D'IMPRIMERIE F. MONTÉGUT
ALGER

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

RECHERCHES

SUR

le Dosage de la Cellulose

RÉSUMÉ DU MÉMOIRE

présenté à la Faculté des Sciences d'Alger pour l'obtention du Diplôme d'Etudes Supérieures de sciences physiques

par

M. GUIZ

Professeur à l'Ecole Primaire Supérieure de Maison-Carrée

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FAIT AU LABORATOIRE DE M. POUGET

Jury d'Examen { MM. **Muller,** Président. **Pouget.** **Foix.**

1922

SOCIÉTÉ ANONYME DES ANCIENS ETABLISSEMENTS D'IMPRIMERIE F. MONTÉGUT

ALGER

FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER

MM. Ficheur, *Doyen.*

Pouget, *Assesseur.*

Viguier, Professeur honoraire.

PROFESSEURS

MM. Carrus, *Calcul différentiel et intégral.*

Rouyer, *Mécanique rationnelle.*

Gonnessiat, *Astronomie.*

Thomas, *Physique générale.*

Vérain, *Physique industrielle.*

Muller, *Chimie générale.*

Pouget, *Chimie appliquée.*

Bounhiol, *Zoologie générale.*

Seurat, *Zoologie appliquée.*

Maire, *Botanique générale et appliquée.*

Ficheur, *Géologie et minéralogie.*

Brives, *Minéralogie appliquée.*

Dalloni, *Géologie appliquée.*

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. Tissier, *Mathématiques générales.*

Foix, *Chimie (P.C.N.).*

Dantan, *Zoologie (P.C.N.).*

LA CELLULOSE

Avant d'exposer les procédés de dosage que j'ai employés et les résultats de mes recherches, je rappellerai les propriétés générales de la cellulose en insistant sur les caractères analytiques.

État naturel. — La cellulose est un composé organique très répandu dans la nature : la bourre du coton, la moelle de sureau sont formées de cellulose presque pure ; les fibres textiles du lin, du chanvre, de la ramie, le bois contiennent de la cellulose imprégnée de matière pectique et de lignine (pecto et lignocelluloses). La tunicine qui forme le revêtement des tuniciers et les ailes des coléoptères est une cellulose animale.

Celluloses. — Mes expériences ont porté sur le papier filtre (Berzélius), le coton hydrophile et le coton brut d'Algérie. Ces trois matières, bien que formées de cellulose à peu près pure, ne se comportent pas identiquement vis-à-vis des réactifs. Ainsi, le papier filtre traité par une lessive de soude concentrée perd 21,8 p. 100 de son poids ; la ouate, dans les mêmes conditions, perd 36,1 p. 100 (Beltzer : Mat. cellulosiques).

Le procédé de dosage de Zeisel et Stritar ($Mn\ O^4K$ normal et HCl à 10 p. 100) appliqué au coton m'a donné

des résultats analogues à ceux qui sont indiqués dans un article des Annales de Chimie Analytique (1911). Le papier filtre, dans les mêmes conditions, est transformé en hydrocellulose : il roussit à 105°-110° C. et devient très friable. Pour avoir un dosage correct, j'ai dû employer une solution N/10 de permanganate et de l'acide dilué à 5 p. 100.

Ces faits — parmi tant d'autres — montrent qu'il y a plusieurs types de celluloses. On considère un peu arbitrairement comme cellulose normale celle du coton.

Composition. — Le papier filtre a une composition centésimale voisine de la composition théorique répondant à la formule $C^6 H^{10} O^5$:

	PAPIER FILTRE	COMP. THÉORIQUE
C.	44,2 p. 100	44,44 p. 100
H.	6,3 —	6,17 —
O.	49,5 —	49,38 —

Le coton brut donne à l'analyse une moyenne de :

7 p. 100 d'eau
91,35 — de cellulose
0,40 — de corps gras
0,50 — de matières azotées
0,75 — de matières diverses

dont 0,12 de cendres.

Propriétés chimiques. — J'examinerai seulement l'action des alcalis, des acides, des halogènes et des oxydants, c'est-à-dire les réactions utilisées dans les dosages.

I. — *ACTION DES ALCALIS*

La potasse et la soude caustiques très diluées (1 à 2 p. 100) n'attaquent pas sensiblement la cellulose. D'après Léo Vignon (*Bulletin de la Soc. chimique*), l'attaque commencerait avec une lessive à 3,1 p. 100 : la réaction est favorisée par une élévation de température et une augmentation de pression. L'ammoniaque diluée n'agit pas sensiblement sur la cellulose même à l'ébullition.

Avec les alcalis concentrées et froides (solutions mercerisantes), il se forme des alcalis-celluloses $(C^6 H^{10} O^5)^x$ Na O H ou $(C^6 H^{10} O^5)^x$ KOH (Dans la pratique $x = 1$ ou 2).

La formation d'alcali-cellulose entraîne un changement dans la nature et la structure des fibres textiles : celles-ci fixent plus facilement les matières colorantes et deviennent plus brillantes (mercerisage).

Dosage des alcalis-celluloses. — On traite la matière cellulosique (coton) par un lessive de soude. On titre l'alcali par une liqueur N ou N/2 d'acide sulfurique d'après la méthode alcalimétrique odinaire.

On introduit dans un verre 200 cm³ de lessive à 2 p. 100 ; on en prélève 50 cm³ qu'on titre avec de l'acide N/2. Dans la lessive qui reste, on introduit 3 à 3,5 g. du coton à essayer et préalablement séché à l'air. On agite une demi-heure et l'on prélève à nouveau 50 cm³ de lessive qu'on titre comme précédemment. La différence des deux titrages donne la quantité de soude fixée par le coton.

Hydracelluloses. — Ce sont des hydrates cellulosi-

ques $(C^6 H^{10} O^5)^x H^2O$ stables à la température ordinaire. L'eau décompose les alcalis-celluloses et donne les hydracelluloses. Mais ces produits s'obtiennent surtout en précipitant ou en « régénérant » la cellulose des solutions de liqueur de Schweitzer ou des solutions de xanthate ou thiocarbonate de cellulose CS (SNa) (O. $C^6 H^9 O^4$).

Ces hydrates ont une grande importance dans l'industrie : coton mercerisé, soies artificielles, viscose.

II. — *ACTION DES ACIDES*

Les acides minéraux usuels attaquent la cellulose et forment des hydrocelluloses $(C^6 H^{10} O^5)^x H^2O$. Ainsi le papier à filtrer et le coton se dissolvent dans l'acide sulfurique pur et dans l'acide à 60° B (à 78,1 p. 100). Le produit, comme l'amidon, se colore en bleu foncé par l'iode (dissolution de I dans KI) : d'où le nom d'amyloïde donné d'abord à cette hydrocellulose. Avec de l'acide à 10 p. 100, il faut environ une demi-heure pour amener une altération sensible.

L'acide chlorhydrique fumant (40 p. 100 d'HCl) dissout la cellulose en quelques secondes à froid : il y a formation de cellobiose, puis de glucose. L'acide à 10 p. 100 hydrolyse la cellulose au bout de 24 heures.

La cellulose gonfle dans l'acide azotique à 17 p. 100 et se gélatinise. Cet acide agit surtout comme oxydant. L'acide nitrique fumant — ou le mélange sulfonitrique — donne des éthers nitriques de la cellulose : ce sont les « celluloses nitriques » qui ont une si grande importance dans l'industrie.

L'acide acétique, même pur, attaque très peu la cellulose (Procédé de Zeisel et Stritar).

La composition des hydrocelluloses se rapproche de celle qui correspond à la formule $(C^6H^{10}O^5)^2H^2O$. Girard (*Annales de Chimie*) donne les chiffres suivants :

	Act. de SO^4H^2 concentré à froid		SO^4H^2 à 3 0/0 à 60 C		HCl gazeux		$C^{12}H^{22}O^{11}$
	—		—		—		—
C. —	42,10	—	41,80	—	42,04	—	42,10
H. —	6,30	—	6,70	—	6,70	—	6,40
O. —	51,60	—	51,50	—	51,20	—	51,50

III. — *ACTION DES HALOGENES*

J'ai utilisé le chlore gazeux, l'eau de chlore et l'eau de brome. Le chlore agit comme oxydant en présence de l'eau :

$$2\ Cl^2 + 2\ H^2O = 4\ HCl + O^2$$

l'acide chlorhydrique formé réagit à son tour sur la matière organique.

Le chlore (Procédé Cross et Bevan) et le brome (Procédé Muller) forment avec la cellulose RH des dérivés halogénés RCl ou RBr : la matière cellulosique se colore en jaune vif avec Cl et en rouge brun avec Br. La réaction serait, avec la cellulose :

$$RH + Cl^2 = HCl + RCl$$

et, avec l'hydro ou l'oxycellulose :

$$RCHO + Cl^2 + H^20 = 2\ HCl + RCO^2H$$

Les dérivés halogénés sont détruits par une solution d'acide sulfureux (sulfite ou bisulfite de sodium additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou sulfurique).

IV. — *ACTION DES OXYDANTS*

L'oxydation peut s'effectuer soit en milieu alcalin ou neutre, soit en milieu acide : il se forme dans tous les cas des oxycelluloses $(C^6 H^{10} O^5)^x O$.

D'après Clément et Rivière, le terme extrême serait atteint pour $x = 1$: la formule brute de l'oxycellulose serait ainsi $C^6 H^{10} O^6$.

Avec une solution d'hypochlorite de soude à 10° chlorométriques, le rendement en oxycellulose atteint 75 p. 100 ; avec une solution à 1° (chlorozone) l'oxydation est déjà sensible à chaud (à 60° C.).

En milieu acide, l'oxydation se pratique surtout avec le mélange chromique ($Cr^2 O^7 K^2$ et $SO^4 H^2$), le chlorate de K en solution nitrique (Procédé de Schulze) ou chlorhydrique (Procédé Hoffmeister), le chlore gazeux (Procédé Cross et Bevan).

L'eaux oxygénée, en milieu neutre, oxyde rapidement la cellulose.

Expérience. — Dans un tube à essai, mettre un peu de papier Berzélius ou d'ouate ; verser 1 ou 2 cm^3 d'eau oxygénée, puis quelques gouttes de réactif de Schiff : la coloration rouge violacé caractéristique ne tarde pas à apparaître. Avec le réactif de Nessler, il se forme en quelques secondes un précipité gris.

Caractères analytiques

Les divers réactifs ayant une tendance à altérer plus ou moins la composition de la cellulose et à la transformer en hydro ou en oxycellulose, il importe de connaître les caractères analytiques de ces trois substances :

I. — *CELLULOSE*

1° La cellulose résiste aux alcalis et aux acides dilués — 1 à 3 p. 100 — même à l'ébullition (Procédés de dosage Henneberg et Levallois).

2° Elle résiste au mélange de F. Schulze : 0,8 partie en poids de ClO^3K et 12 p. de NO^3H de densité 1,1 (Procédé de Schulze).

3° Elle est désagrégée par SO^4H^2 concentré : formation d'hydrocellulose (se colorant en bleu par l'iode) puis de glucose.

4° Elle est soluble à froid dans une dissolution de $ZnCl^2$ dans HCl.

5° Elle est soluble dans le réactif de Schweitzer.

Ce réactif s'obtient facilement en dissolvant du cuivre en tournure dans l'ammoniaque en présence de l'air (oxyde de cuivre ammoniacal).

On peut l'obtenir encore en dissolvant dans l'ammoniaque à 20 p. 100 l'hydrate cuivrique $Cu(OH)^2$ précipitée par la soude d'une dissolution de sulfate de cuivre en présence du chlorure d'ammonium.

6° Une dissolution d'iode dans KI colore en bleu la cellulose, après hydrolyse par l'acide sulfurique con-

centré ou par le chlorure de zinc en solution chlorhydrique.

7° La cellulose « se dissout » dans les solutions de divers chlorures métalliques : $SbCl^3$ et $SbCl^5$, $SnCl^2$, $HgCl^2$, $BiCl^3$. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux ne réagissent qu'en solution formique (on emploie les solutions de ces composés halogénés dans un mélange des acides formique et chlorhydrique). Certains sels non halogénés dissolvent la cellulose s'ils sont employés en solution chlorhydrique.

II. — *HYDROCELLULOSE*

1° L'hydrocellulose est soluble dans les alcalis caustiques : le produit se colore en jaune. La vitesse de dissolution serait fonction du coefficient d'hydrolyse.

2° Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré à froid : le produit noircit, mais il n'y a pas de résidu charbonneux.

3° Elle se colore en bleu par l'iode (en solution dans KI).

4° Elle réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

5° Elle réduit la liqueur de Fehling (dosage de l'hydrocellulose).

6° Avec la phénylhydrazine, il se forme des hydrazones insolubles.

Les trois dernières réactions caractérisent la fonction aldéhyde : l'hydrocellulose contient le groupement CHO.

II. — *OXYCELLULOSE*

1°, 2° et 3° : L'oxycellulose, comme l'hydrocellulose, se dissout dans les alcalis, réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

4° L'oxycellulose recolore, faiblement il est vrai et à la longue, le réactif de Schiff (solution de fuchsine décolorée par SO^3H^2) : en présence du groupement aldéhydique — CHO.

5° Le réactif de Nessler donne en présence d'oxycellulose un précipité gris intense en quelques secondes : avec l'hydrocellulose, le précipité ne se forme qu'à la longue.

6° L'oxycellulose fixe les matières colorantes surtout les matières basiques $R\,NH^2$ ou $R\,NH\,R'$.

7° L'acide sulfurique en présence du phénol, de la résorcine, donne une coloration comme avec les aldoses et le formol.

8° L'oxycellulose traitée par un lait de chaux à l'ébullition donne d'après Tollens (Hydrates de Carbone) un mélange d'acides dioxybutyrique et gluconique : présence du groupement cétonique — CO.

Dosage de l'hydrocellulose. — Coefficient de réduction ou indice de cuivre (Schwalbe : *Chim. de la Cellulose*). 3 g. de cellulose desséchée à 100° C. sont triturés et malaxés avec 100 cm^3 d'eau. On porte le mélange à l'ébullition avec 100 cm^3 de liqueur de Fehling pendant un quart d'heure et on filtre. L'oxydule Cu^2O traité par NO^3H à 6,5 p. 100 est dosé électrolytiquement.

Dosage de l'oxycellulose. — 1° *Par l'oxyde d'argent.* D'après la réaction :

$$C^5 H^3O\text{-}CHO + Ag^2O = C^5 H^3O\text{-}CO^2 H + Ag^2$$

216 g. d'argent correspondent à 96 g. de furfurol $C^5 H^3 O$-CHO. L'argent lavé est pesé ou dissous dans NO^3H et titré à l'aide d'une solution de Na Cl.

2° *Indice furfuraldéhydique :* 5 g. de matière cellulosique desséchée à 105°-110° C. sont traités par un mélange sulfo-chlorhydrique ($SO^4 H^2$ 57 p. 100 et HCl 5.5 p. 100) ; les oxycelluloses se dissolvent. On dilue ensuite avec 100 cm^3 d'HCl de densité 1.06 et on distille : le liquide recueilli se colore en rose rouge par l'acétate d'aniline et en rose bengale par une solution de phloroglucine à 1 g. par litre en présence de la soude.

On fait dissoudre 12 g. de phénylhydrazine dans 7 g. 5 d'acide acétique, on dilue à 100 cm^3 :

$$C^6 H^5\text{-}NH\text{-}NH^2 + CH^3 CO^2H = C^6 H^5\text{-}NH\text{-}NH^2 (CH^3 CO^2H)$$

On traite le liquide obtenu dans la distillation précédente par la solution d'acétate de phénylhydrazine, il se forme du phénylhydrazone de fufurol insoluble dans l'eau :

$$C^4H^3O\text{-}CHO + C^6H^5\text{-}NH\text{-}NH^2 (CH^3\text{-}CO^2H) = H^2O + C^4 H^3O\text{-}CH = N\text{-}NH\text{-}C^6 H^5$$

186 g. d'hydrazone correspondent à 96 g. de furfurol. Pour avoir le poids de furfurol, il faut multiplier le poids de l'hydrazone obtenu par le rapport 96/186 = 0.516 ou — comme ce rapport est un peu faible — par le facteur empirique 0.538 (F. Beltzer : *Mat. Cellulosiques*).

Dosage de la Cellulose

Je classe les procédés de dosage d'après les réactifs employés : action des alcalis et des acides, action des halogènes, action des oxydants.

I. — *ACTION DES ALCALIS ET DES ACIDES*

1° *Procédé de Marie (Bull. de la Soc. Chimique).*

On fait agir un volume constant de KOH à 130°-140° C. pendant un temps variable avec la concentration de la potasse.

La cellulose fixe la potasse pour former des alcalis-celluloses que l'eau décompose et transforme en hydra-celluloses qui perdent leur eau d'hydratisation vers 110° C.

2° *Procédé de Wende, modifié par Levallois (Bull. de la Soc. Chimique).*

On fait bouillir 1 g. 5 de matière cellulosique avec 100 cm³ de SO^4H^2 à 1.25 p. 100 pendant une demi-heure en maintenant la concentration constante. La liqueur et le résidu sont versés dans une cartouche à extraction, puis lavés. On reprend ensuite la matière par une lessive de NaOH à 1.25 p. 100 : on fait bouillir et on lave successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther. On recueille le résidu dans une capsule et on le dessèche à 105° C.

3° *Procédé de Wende, modifié par Henneberg (Annales de Chim. analytique,* 1900).

On traite la matière cellulosique à l'ébullition succes-

sivement par SO^4H^2 à 1,25 p. 100 et KOH de même concentration ; puis, par l'alcool et l'éther pour enlever les hydrates de carbone solubles ou hydrolysables, les acides organiques, les matières protéiques, les corps gras et les cendres.

Ce procédé diffère du précédent non seulement par la substitution de KOH à Na OH, mais aussi par l'interversion de l'ordre des réactifs. Les résultats sont pourtant assez concordants : KOH attaquerait un peu plus la cellulose que Na OH.

4° *Procédé de Kœnig* (*Ann. de Chim. Analyt.* 1900).

On traite 3 g. de matière par 200 cm^3 de glycérine additionnée de 2 p. d'acide sulfurique ; on chauffe à l'autoclave à 135°-140° C. ; on filtre sur un filtre d'amiante ou sur un creuset de Gooch ; on lave le résidu à l'eau bouillante, puis à l'alcool et à l'éther. On le dessèche à 105°-110° C. jusqu'à poids constant, on le calcine et on pèse de nouveau. Ce procédé indiqué pour le dosage des fourrages donne un rendement très faible : 75 p. 100.

5° *Procédé de Cross et Bevan* (*Ann. de Chim. Analyt.*, 1911).

On chauffe la matière à 60° C. avec de l'acide nitrique à 10 p. 100 jusqu'à coloration jaune pâle ; on lave et on fait bouillir avec une solution de sulfite de sodium pour dissoudre la lignine (cas du coton brut). Les résultats sont médiocres : le rendement est bien inférieur à celui que donne le procédé au chlore (96,2 p. 100).

6° *Procédé de Lifschutz* (Tollens : Hydrates de carbone).

On remplace l'acide azotique du procédé Cross et Bevan par un mélange sulfonitrique : l'attaque de la cellulose est encore plus marquée que dans le procédé précédent (formation constatée d'hydro et d'oxycellulose).

II. — *ACTION DES HALOGENES*

1° *Procédé de J.-A. Muller* (*Chimie Analytique*).

2 g. de matière desséchée à 115° *C.*, préalablement épuisée des matières grasses, sont mis à bouillir avec une eau ammoniacale (4 cm³ par litre). On lave le résidu, puis on le fait digérer pendant 24 heures à froid, dans une eau de brome à 0 g. 5 par litre. On reprend ensuite le traitement à l'eau ammoniacale, puis à l'eau de brome jusqu'à ce que l'eau ammoniacale ne se colore plus ; on dessèche le résidu à 115° C. et on le pèse. Du poids obtenu, on retranche, s'il y a lieu, celui des cendres.

2° *Procédé de Hugo et Muller* (*Annales de Chim. Analyt.*, 1911).

1 à 2 g. de substance finement divisée sont additionnés de 100 cm³ d'eau et de 5 à 10 cm³ d'une solution diluée de brome. Lorsque la couleur jaune du brome a disparu, on ajoute une nouvelle quantité de brome et l'on continue jusqu'à persistance de la coloration jaune pendant 12 à 24 heures et que l'odeur indique un reste de brome.

On lave, on filtre et on chauffe le résidu au bain-marie avec de l'ammoniaque diluée (4 cm³ par litre). Les dérivés bromés se dissolvent dans l'ammoniaque avec une coloration brune. Il faut recommencer le

traitement plusieurs fois : une vingtaine pour le bois, le dosage exige alors plusieurs semaines.

Ce procédé m'a donné des résultats inférieurs au précédent (95 p. 100 au lieu de 96,44 après quatre traitements dans les deux cas).

3° *Procédé de Cross et Bevan* (*Annales de Chim. analytique*, 1911).

1 à 2 g. de matière humectée d'eau sont placés dans une fiole plate à 0°C et soumis pendant 30 à 60 minutes à l'action d'un courant lent de chlore lavé : la matière se colore en jaune vif. On ajoute une solution d'acide sulfureux pour détruire l'excès de chlore : on filtre, on lave une ou deux fois et on chauffe lentement avec une solution à 2 p. 100 de sulfite de sodium jusqu'à ébullition : le dérivé chloré se dissout.

Modification. — Le procédé précédent indiqué pour les fibres textiles est insuffisant pour le bois. La matière avant la chloruration est mise à bouillir avec une lessive de soude à 1 p. 100 ; après le traitement au sulfite, on la reprend par une lessive de soude à 10 p. 100 et on fait bouillir pendant 5 minutes. En appliquant ce procédé, mais en employant une lessive alcaline à 1 p. 100 au début et à la fin du traitement, j'ai obtenu un rendement inférieur de 0,5 p. 100 au rendement du procédé précédent.

Autre modification. — On remplace le chlore gazeux par l'eau de chlore. Le rendement varie avec la teneur de l'eau en chlore. Avec une eau de chlore saturée, le rendement — du moins pour le papier — est supérieur à celui du procédé au chlore gazeux.

III. — *ACTION DES OXYDANTS*

1° *Procédé de Schulze* (Tollens : *Hydrates de Carbone*).

On fait digérer une partie de matière avec 0,8 p. de ClO^3K et 12 p. de NO^3H de densité 1.1 pendant 12 à 15 jours. Le résidu filtré et lavé est traité pendant 3/4 d'heure à chaud avec une solution ammoniacale qui colore la cellulose et le liquide en brun ; on lave : la cellulose reste colorée.

2° *Procédé de Schulze, modifié par Hoffmeister* (Tollens).

On verse sur la substance 6 p. au moins d'HCl de densité 1.06 à 10 p. 100 et l'on ajoute du ClO^3K jusqu'à ce que le sel cesse de se dissoudre. Au bout de 24 heures ou même plus, on étend d'eau, on fait digérer au bain-marie avec de l'ammoniaque faible ; on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Lorsqu'on emploie de l'acide à 10 p. 100 pour le dosage du papier, il se forme de l'hydrocellulose : j'ai dû me servir d'acide à 5 p. 100.

3° *Procédé de Zeisel et Stritar* (*Revue de Chim. Analytique*, 1911).

C'est une modification du procédé de Schulze : substitution de MnO^4K à ClO^3K. Le permanganate oxyde énergiquement la cellulose et la transforme en acide oxalique ou plutôt en oxalate de K : c'est pour cette raison qu'il ne faut pas filtrer les solutions de MnO^4K sur le papier.

1 à 2 g. de la substance à analyser sont mis à gonfler avec NO^3H et additionnés, en refroidissant et en agi-

tant continuellement de MnO^4K (solution à 3 p. 100) jusqu'à ce que la coloration rouge persiste nettement après une demi-heure. L'opération demande 2 heures.

L'excès de permanganate est détruit ainsi que le bioxyde précipité en ajoutant de l'acide sulfureux (ou du sulfite et quelques gouttes d'acide sulfurique dilué). Le résidu filtré et lavé est traité pendant 3/4 d'heure à 60° C. par l'ammoniaque à 25 p. 100, puis lavé à l'eau chaude, à l'acool et à l'éther et finalement desséché et pesé.

Le papier ne résiste pas au permanganate en solution N : j'ai dû employer une solution N/10 et de l'acide à 20 p. 100.

Modification. — En remplaçant NO^3H par HCl à 10 p. 100 en employant une solution de permanganate N/10 pour le papier et N/2 pour le coton, j'ai obtenu des résultats analogues à ceux du procédé primitif, mais un peu faibles par rapport aux résultats donnés par les autres procédés.

Autre modification. — On remplace NO^3H par l'acide acétique. Ce dernier attaque très peu la cellulose. La matière imbibée d'acide acétique est additionnée d'une solution de permanganate (N/10 pour le papier et N/2 pour le coton) par petites portions jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé après un repos de plusieurs heures. On décolore par une solution de SO^3H^2 et on lave.

Ce traitement suffisant pour des celluloses presque pures ne conviendrait pas pour des celluloses plus complexes.

4° *Autre procédé.* — Dans l'industrie, on emploie

le procédé au sulfite et au bisulfite. La matière est chauffée avec 5 fois son poids de $SO^3 Na^2$ ou de SO^3NaH à 3 p. 100 et à une température de 160° à 180° C. L'ébullution est maintenue pendant 6 à 8 heures. On filtre le produit, on le lave à l'eau chaude et on le traite par une solution d'hypochlorite (chlorozone) ou de permanganate.

Expériences et Résultats

EAU HYGROSCOPIQUE

Pour chacune des matières étudiées, j'ai commencé par doser l'eau hygroscopique. La matière est pesée, puis desséchée à l'étuve à une température de 105° à 110° C. jusqu'à poids constant : la différence des deux pesées fait connaître le poids de l'eau hygroscopique. Ce poids varie relativement peu avec le degré d'humidité de l'air : il représente les 4,7 p. 100 du poids total pour le papier à filtrer ordinaire, les 5,5 pour le papier Berzélius, les 6,6 pour l'ouate et les 6 pour le coton brut.

Le papier Berzélius étant très hygroscopique est, à la sortie de l'étuve, abandonné pendant 20 à 30 minutes dans une exsiccateur, puis mis dans un flacon bouché à l'émeri et vaseliné (flacon servant à peser l'iode) et ensuite porté sur la balance.

Avec le coton, l'influence de l'humidité atmosphérique est moins sensible ; j'ai opéré néanmoins de la même manière pour diminuer les chances d'erreur dans les pesées.

COTON BRUT

Le coton égrené et démêlé (à la main) pour enlever les poussières est pesé, puis chauffé dans l'étuve à 110° C. et pesé de nouveau (eau hygroscopique).

La matière est ensuite lavée à l'eau chaude, mise à bouillir avec de l'eau, puis lavée à l'alcool et à l'éther pour la débarrasser des corps gras et des substances azotées.

DOSAGES

La matière cellulosique, papier ou coton, est soumise à l'un des traitements indiqués. Après l'action des réactifs, elle est filtrée à la trompe dans un creuset de Gooch garni d'amiante ainsi que tous les liquides provenant du traitement. Le résidu est lavé soit à l'eau distillée seule, soit à l'eau, à l'alcool et à l'éther suivant les procédés de dosage, puis desséché à 105°-110° et finalement pesé.

ESSAIS

Le produit obtenu après chaque dosage est soumis à l'action des réactifs caractéristiques des hydro et des oxycelluloses : NO^3Ag ammoniacal, acide sulfurique, liqueur de Fehling, réactif de Nessler, réactif de Schiff. Si l'essai est négatif, les résultats sont pris en considération ; dans le cas contraire, les expériences sont reprises et mises au point. Avec les procédés Zeisel et Stritar (oxydation par MnO^4K en milieu acide), j'ai dû modifier une demi-douzaine de fois la dilution de l'acide et la concentration de la solution de permanganate.

..PROCEDE DE BROMURATION

J'ai essayé de suivre le mécanisme de la désagrégation de la cellulose en appliquant le procédé de bromuration, de la manière suivante : à un premier carré de papier, j'ai fait subir un seul traitement (eau de brome à froid, et eau ammoniacale à l'ébullition) ; à un deuxième papier, deux traitements et ainsi de suite. Voici les résultats :

NOMBRE DE TRAITEMENTS	PERTES P. 100
1.	1,05
2.	1,29
3.	1,74
4.	2,28
5.	2,88
6.	5,81

Trois traitements ou même deux semblent suffisants pour le papier et le coton : le rendement dans ces conditions étant à peu près le même que dans les procédés Cross et Bevan, Levallois, Henneberg.

Cet essai est instructif : lorsque le nombre de traitements augmente, les pertes croissent d'abord à peu près régulièrement, puis de plus en plus vite (graphique). Il faudrait reprendre ces essais en employant les autres procédés et comparer les résultats obtenus.

CONCLUSION

En somme, dans tous les procédés de dosage, les matières non cellulosiques sont bien détruites par les réactifs mais la cellulose elle-même est plus ou moins attaquée.

Le rendement varie naturellement avec le nombre des traitements, la nature et la concentration des réactifs, la durée du contact et la température (Refroidir à 0° dans le procédé de chloruration de Cross et Bevan .

Voici maintenant un tableau d'ensemble résumant les résultats de cette étude :

PROCÉDÉS DE DOSAGE	RENDEMENTS P. 100 PAPIER	OUATE	COTON BRUT
Henneberg (SO^4H^2 et KOH)	98,44	98,27	97,44
Levallois (NaOH et SO^4H^2)	98,54	98,30	97,42
Muller (Eau de Br.) 3 traitements.	98,26	98,30	97,65
Muller (Eau de Br.) 2 traitements.	98,71	98,75	97,96
Cross et Bevan (NaOH et Cl gazeux)	97,50	97,55	96,90
— (Cl gazeux)	98,05	98,10	98,10
— (Eau de Cl)	98,62	96,14	98,08
Schulze (ClO^3K et NO^3H)	98,54	96,62	97,00
Hoffmeister (ClO^3K et HCl)	98,66	97,82	97,54
Zeisel et Stritar (MnO^4K et NO^3H)	97,19	97,85	98,39
— (— HCl)	97,96	98,23	96,71
— (— CH^3CO^2H)	98,40	97,86	98,30

QUESTIONS PROPOSEES PAR LA FACULTE :

« *Exposé succinct des connaissances actuelles sur la constitution chimique des hydrates de carbone* ».

Alger, le 29 Avril 1922.

Vu et approuvé :

Le Doyen,

E. FICHEUR.